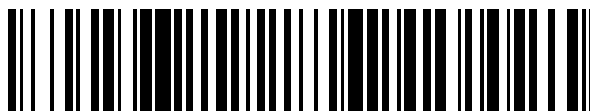


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 353**

51 Int. Cl.:

B22D 11/11 (2006.01)
B22D 11/00 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01)
C22C 38/14 (2006.01)
B22D 11/049 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.06.2015 PCT/JP2015/065859**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15190347**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2015 E 15807275 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3127632**

54 Título: **Método de colada continua de acero sub-peritético que contiene Ti utilizando fundente para molde**

30 Prioridad:
10.06.2014 JP 2014119918

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.02.2019

73 Titular/es:
**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:
**HANAO, MASAHITO;
NAGASHIMA, MASAKI y
ISHIBASHI, MASATSUGU**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 700 353 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de colada continua de acero sub-peritéctico que contiene Ti utilizando fundente para molde

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para la colada continua de acero hipo-peritéctico que contiene 0,1% a 1% en masa de Ti, utilizando un fundente para molde.

Antecedentes de la técnica

Durante la colada continua del acero hipo-peritéctico que contiene 0,08% a 0,18% en masa de C, la cáscara solidificada que se forma por solidificación del acero fundido en el molde tiende a ser de grosor desigual, lo que provoca que se formen fácilmente grietas longitudinales sobre la superficie del planchón.

10 Resulta eficaz enfriar suavemente la cáscara solidificada (en lo sucesivo podrá denominarse "enfriamiento suave") con el fin de que la cáscara solidificada en el molde presente un grosor uniforme. Resulta relativamente fácil utilizar fundente para molde para un enfriamiento suave.

15 El fundente para molde se suministra al acero fundido en el molde y se funde con el calor suministrado al acero fundido. El fundente para molde en estado fundido fluye a lo largo del molde hasta entrar en el hueco entre el molde y la cáscara solidificada, formando una película de fundente de molde (en lo sucesivo denominada "película"). Inmediatamente después de iniciarse la colada, esta película resulta enfriada por el molde, solidificándose en forma vítrea. Los cristales son expulsados del vidrio con el tiempo. Al fomentar la cristalización de esta película, la rugosidad de la superficie de la película en el lateral del molde se incrementa, provocando que la resistencia térmica en la interfaz entre molde y película (en lo sucesivo denominada "resistencia térmica interfacial") se incremente.

20 También se suprime la transferencia radiativa de calor en la película. Estos efectos permiten que el acero fundido y la cáscara solidificada en contacto con la película se enfríen suavemente.

La cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$) es una composición común de los cristales expulsados de la película.

Se han encontrado los métodos siguientes como medios para fomentar la cristalización de las películas:

25 Un método para controlar las propiedades físicas de fluido del fundente de molde, específicamente un método para elevar el punto de solidificación resulta eficaz para fomentar la cristalización de la película. Respecto a este método, la bibliografía de patentes nº 1 indica que la cristalinidad de la película se mejora mediante la elevación del punto de solidificación del fundente de molde al intervalo de 1.150°C a 1.250°C. Sin embargo, se afirma que existe un problema en que al elevar el punto de solidificación del fundente de molde a 1.250°C o a una temperatura superior, se altera la lubricidad y no puede evitarse la perforación.

30 Un método para controlar los componentes en el fundente de molde, específicamente un método para incrementar la proporción de contenidos de CaO a SiO_2 (en lo sucesivo denominada "basicidad"), también resulta eficaz para fomentar la cristalización de la película. Un método para reducir el contenido de MgO en el fundente de molde también resulta eficaz para fomentar la cristalización de la película. En referencia a dichos métodos, la bibliografía de patentes nº 2 da a conocer que resulta eficaz para la cristalización de la película que el fundente de molde presente una basicidad determinada de entre 1,2 y 1,6 y un contenido de MgO que se especifica que no sea superior a 1,5% en masa. Sin embargo, la temperatura máxima a la que el polvo de colada forma cristales dada a conocer en la bibliografía de patentes nº 2 es de aproximadamente 1.150°C como máximo, y sólo se obtiene un efecto de enfriamiento suave correspondiente.

35

Es decir, el efecto de enfriamiento suave resulta insuficiente.

40 Por otra parte, la bibliografía de patentes nº 3 da a conocer un método para suprimir la transferencia radiativa de calor en una película mediante la adición de un óxido de hierro o un óxido de metal de transición al fundente de molde.

45 Sin embargo, CaO, SiO_2 y CaF_2 en el fundente de molde resultan diluidos por la adición de cualquiera de dichos óxidos. Específicamente, en la bibliografía de patentes nº 3 debe añadirse no menos de 10% en masa de un óxido de hierro o de un óxido de metal de transición en total tal como se muestra en los Ejemplos de la misma, a fin de obtener un efecto suficiente de supresión de la transferencia radiativa de calor. En este caso, resulta difícil expulsar la cuspidina si la composición presenta una basicidad de aproximadamente 1,0, mostrada en los Ejemplos de la bibliografía de patentes nº 3, por lo que cae el punto de solidificación del fundente de molde. El punto de solidificación mostrado en los Ejemplos de la bibliografía de patentes nº 3 es de aproximadamente 1.050°C, que es inferior al mencionado en la bibliografía de patente nº 1 en no menos de 100°C, considerando que el punto de solidificación del fundente de mezcla para el acero hipo-peritéctico sugerido en la bibliografía de patentes nº 1 es de aproximadamente 1.150°C a 1.250°C. En consecuencia, la cristalización de la película resulta bloqueada. De esta manera, según la técnica en la bibliografía de patentes nº 3, se deteriora el efecto de enfriamiento suave obtenido a partir del incremento de la resistencia térmica interfacial y similar de acuerdo con la cristalización.

50

La bibliografía de patentes nº 4 da a conocer un intervalo de la composición del fundente de molde de sistema cuaternario CaO-SiO₂-CaF₂-NaF en que la cuspidina resulta fácilmente expulsada. El intervalo de la composición es sustancialmente igual a un campo de cristalización primario de la cuspidina publicado en la bibliografía no de patentes nº 1. De acuerdo con el fundente de molde de la bibliografía de patentes nº 4 tal como se ha indicado anteriormente, no se forman grietas longitudinales sobre una superficie de un planchón en el caso de que el acero hipo-peritéctico se moldee con rapidez, lo que permite obtener un planchón con una buena calidad superficial.

La bibliografía de patentes nº 5 da a conocer un método para añadir un óxido de metal de transición a la composición básica preparada dentro del intervalo de la biblioteca de patentes nº 4, para hacer caer el punto de solidificación sin deteriorar el efecto de enfriamiento suave. La bibliografía de patentes nº 5 presenta como objetivo el problema de que la cristalización de la cuspidina resulta bloqueada en aceros fundidos con contenido elevado de Mn por el incremento del contenido de MnO en la película por la reacción de oxidación del Mn, por lo que no puede alcanzarse en grado suficiente el efecto de enfriamiento suave. Debido a este problema, se prevé un contenido necesario de MnO a fin de suprimir la reacción de oxidación del Mn, y seguidamente se eleva el punto de solidificación hasta el nivel deseado. De esta manera, resulta posible evitar la formación de grietas longitudinales en el acero de alta resistencia de elevado contenido de Mn, según la bibliografía de patentes nº 5.

En la patente nº JP 2013 066913 se da a conocer un fundente de molde para la colada continua de un acero que contiene CaO, SiO, óxido de metal alcalino y compuesto de flúor como constituyente básico. El fundente de molde presenta una basicidad de 1,6 o superior y la concentración de Fe total en forma de óxido de hierro es de 0,5% en masa o inferior, o no contiene material en bruto de óxido de hierro aparte del contenido inevitable de óxido de hierro y contiene metal Si o metal Al, aleación de Ca-Si, aleación de Ca-Al, etc. como agente reductor para el contenido inevitable de óxido. Puede conseguirse un efecto de enfriamiento suave superior al modo convencional manteniendo simultáneamente la propiedad lubricante en el molde de colada, y se evitan las grietas longitudinales que aparecen en la superficie del planchón de acero hipo-peritéctico que contiene elementos de aleación tales como Cu, Ni, Cr, Mo, Nb, V, Ti y B.

Lista de referencias

Bibliografía de patentes

Bibliografía de patentes nº 1: JP H8-197214A

Bibliografía de patentes nº 2: JP H8-141713A

Bibliografía de patentes nº 3: JP H7-185755A

Bibliografía de patentes nº 4: JP2001-179408A

Bibliografía de patentes nº 5: JP2006-289383A

Bibliografía no de patentes

Bibliografía de no de patentes nº 1: ISIJ International, Vol. 42 (2002), páginas 489 a 497.

Compendio de la invención

Problema técnico

Tal como se ha explicado anteriormente, en la colada continua del acero hipo-peritéctico, se forman grietas longitudinalmente fácilmente sobre la superficie del planchón. Resulta eficaz para evitar la formación de grietas longitudinales llevar a cabo el enfriamiento suave sobre la cáscara solidificada y puede utilizarse fundente de molde para este enfriamiento suave.

Sin embargo, el fundente de molde de las bibliografías de patentes nº 1 a nº 3 tal como se han indicado anteriormente adolece de los problemas de que altera la lubricidad y no puede evitarse la perforación y de que el efecto de enfriamiento suave resulta insuficiente.

Por otra parte, según el fundente de molde de la bibliografía de patente nº 4, no se forman grietas longitudinales sobre la superficie del planchón al moldear rápidamente el acero hipo-peritéctico, lo que permite obtener un planchón de buena calidad superficial. Según el fundente de molde de la bibliografía de patente nº 5, resulta posible evitar la formación de grietas longitudinales en el acero de alta resistencia de alto contenido en Mn.

Uno de los grados del acero hipo-peritéctico presenta un contenido de Ti no inferior a 0,1% en masa. Durante el moldeo de este acero hipo-peritéctico que contiene Ti, se forma TiO₂ en el fundente de molde en estado fundido por la influencia de la reacción de oxidación del Ti en el acero fundido. Este TiO₂ no sólo diluye la cuspidina en la película solidificada, sino que también forma otra fase cristalina: la perovskita (CaTiO₃). Por lo tanto, dicha perovskita crece en la película unilateralmente y se dificulta la formación de una fase vítrea (cuspidina) para la lubricación. En consecuencia, se dificulta el moldeo estable y se incrementa el problema de la formación de grietas longitudinales

sobre la superficie del planchón.

Por lo tanto, se produce el problema durante el moldeo del acero hipo-peritético que contiene Ti de que se forman grietas longitudinales sobre la superficie del planchón por la influencia de la formación de TiO_2 en el fundente de molde aunque se utilice el fundente de molde de cualquiera de las bibliografías de patente nº 4 y nº 5.

- 5 La presente invención se ha llevado a cabo en vista de dichos problemas. Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para el moldeo continuo de acero hipo-peritético que contiene 0,1% a 1% en masa de Ti utilizando un fundente de molde que puede evitar la formación de grietas longitudinales sobre la superficie del planchón.

Solución al problema

- 10 Los inventores de la presente invención han encontrado que en la colada continua del acero hipo-peritético que contiene Ti, la composición del fundente de molde en estado fundido cambia de acuerdo con la reacción de oxidación del Ti en el acero fundido. Específicamente, han encontrado que el contenido de MnO y de TiO_2 del fundente de molde se incrementa en su estado fundido desde menos de 0,1% en masa en su composición inicial.

- 15 Además, han encontrado que, aunque $f(1)$, $f(2)$ y $f(3)$, indicados posteriormente, los cuales se calculan a partir de la composición inicial del fundente de molde, satisfagan las fórmulas (1), (2) y (3) también indicadas posteriormente, los cambios en la composición del fundente de molde en el estado fundido se vuelven grandes en el caso de que el contenido de TiO_2 del fundente de molde en estado fundido durante el moldeo exceda de 20% en masa. En el caso de que los cambios de composición del fundente de molde en el estado fundido se vuelvan grandes, la proporción entre la altura del primer pico de perovskita y la altura del primer pico de cuspidina (en lo sucesivo meramente denominada "intensidad") que se obtiene mediante análisis de difracción de rayos X de los polvos obtenidos mediante pulverización de la película del fundente de molde en estado de solidificación después de que la colada alcance un valor superior a 1,0, se bloquea la formación de cuspidina y la evaluación de la colada continua y de las grietas longitudinales se convierte en "fallo". De esta manera, para evitar la formación de grietas longitudinales sobre la superficie del planchón en la colada continua del acero hipo-peritético que contiene Ti, resulta importante que el contenido de TiO_2 del fundente de molde en estado fundido durante la colada sea inferior a 20% en masa y que la proporción de intensidades no sea superior a 1,0. La presente invención se ha llevado a cabo basándose en estos resultados. La esencia de la presente invención se explica a continuación. Un primer aspecto es el fundente de molde utilizado en el método para la colada continua de acero hipo-peritético que contiene Ti según la invención, en el que en la colada continua del acero hipo-peritético que contiene Ti, el fundente de molde contiene CaO , SiO_2 , un óxido de metal alcalino y un compuesto de flúor como componentes principales, la composición química del fundente de molde antes de su introducción en un molde satisface las fórmulas (1), (2) y (3), el contenido de TiO_2 del fundente de molde en estado fundido durante la colada no es superior a 20% en masa y la proporción de intensidades de la película del fundente de molde en estado de solidificación después del moldeo no es superior a 1,0:

$$1,1 - 0,5 \times T \leq f(1) \leq 1,9 - 0,5 \times T \dots (1)$$

$$35 \quad 0,05 \leq f(2) \leq 0,40 \dots (2)$$

$$0 \leq f(3) \leq 0,40 \dots (3),$$

en donde, en las fórmulas (1) a (3),

$$f(1) = (CaO)_h / (SiO_2)_h \dots (A)$$

$$f(2) = (CaF_2)_h / \{(CaO)_h + (SiO_2)_h + (CaF_2)_h\} \dots (B)$$

$$40 \quad f(3) = \{(fluoruro\ de\ metal\ alcalino)_h\} / \{(CaO)_h + (SiO_2)_h + (fluoruro\ de\ metal\ alcalino)_h\} \dots (C),$$

en donde, en las fórmulas (A) a (C),

$$(CaO)_h = W_{CaO} - (CaF_2)_h \times 0,718 \dots (D)$$

$$(SiO_2)_h = W_{SiO_2} \dots (E)$$

$$(CaF_2)_h = (W_F - W_{Li_2O} \times 1,27 - W_{Na_2O} \times 0,613 - W_{K_2O} \times 0,403) \times 2,05 \dots (F)$$

$$45 \quad (fluoruro\ de\ metal\ alcalino)_h = W_{Li_2O} \times 1,74 + W_{Na_2O} \times 1,35 + W_{K_2O} \times 1,23 \dots (G)$$

en donde T es el contenido de Ti del acero fundido (% en masa), W_{CaO} es el contenido de CaO del fundente de molde (% en masa), W_{SiO_2} es el contenido de SiO_2 del fundente de molde (% en masa), W_F es el contenido de F del fundente de molde (% en masa) y W_{Li_2O} , W_{Na_2O} y W_{K_2O} son los contenidos de Li_2O , Na_2O y K_2O , respectivamente, que son óxidos de metal alcalino, del fundente de molde (% en masa), y

- 50 en donde la proporción de intensidades de la película se refiere a la proporción entre la altura del primer pico de

perovskita (intensidad en un ángulo $(33,2^\circ)$ que es dos veces el ángulo de Bragg con una fuente de Co, X2) y la altura del primer pico de cuspidina (intensidad en un ángulo $(29,2^\circ)$ que es dos veces el ángulo de Bragg con una fuente de Co, X1), obteniendo la proporción $(X2/X1)$ del análisis de difracción de rayos X de los polvos obtenidos mediante pulverización de la película de fundente de molde.

- 5 Un segundo aspecto es el método para la colada continua de acero hipo-peritéctico que contiene Ti según la invención, en el que el método comprende: la colada continua de acero hipo-peritéctico que contiene 0,1% a 1% en masa de Ti, utilizando el fundente de molde del primer aspecto, anteriormente.

La expresión "... contiene CaO, SiO₂, un óxido de metal alcalino y un compuesto de flúor como componentes principales" en la presente invención se refiere a que el contenido de cada uno de los componentes principales no es inferior a 5% en masa y el contenido total de los mismos no es inferior a 70% en masa.

Efectos ventajosos de la invención

Cada uno de los índices $(f(1), f(2) \text{ y } f(3))$ del fundente de molde para la colada continua del acero hipo-peritéctico que contiene Ti de la presente invención (en lo sucesivo denominado "fundente de molde de la presente invención") se prepara dentro de un intervalo predeterminado; estos índices se calculan a partir de la composición química antes de introducir el fundente en el molde (en lo sucesivo denominado "composición química inicial"). Además, el contenido de TiO₂ en el estado fundido durante el moldeo no es superior a 20% en masa y la proporción de intensidades de la película en el estado de solidificación después del moldeo no es superior a 1,0. De esta manera, aunque la composición del fundente de molde en estado fundido cambia de acuerdo con la reacción de oxidación del Ti en el acero fundido, la cuspidina se estabiliza en una fase cristalina en la película y puede mantenerse un estado en el que la cuspidina es dominante respecto a la perovskita. En consecuencia, los efectos de la lubricidad y el enfriamiento suave en el molde son estables, evitando la formación de grietas longitudinales sobre la superficie del planchón.

El método para la colada continua de acero hipo-peritéctico que contiene Ti de la presente invención (en lo sucesivo denominado "método de colada continua de la presente invención") utiliza el fundente de molde de la presente invención anteriormente indicado. De esta manera, la cuspidina se estabiliza en una fase cristalina en la película que se forma en el molde y puede mantenerse el estado en el que la cuspidina es dominante sobre la perovskita. En consecuencia, los efectos de lubricidad y enfriamiento suave en el molde son estables, evitando la formación de grietas longitudinales sobre la superficie del planchón.

Breve descripción de los dibujos

30 La [Fig. 1] es una vista que muestra el fundente de molde y el método de colada continua de la presente invención.

La [Fig. 2] es una vista de una sección transversal que muestra la fig. 1 parcialmente ampliada.

Descripción de realizaciones

35 La fig. 1 es una vista que muestra la presente invención. La fig. 2 es una vista de una sección transversal que muestra una parte de la fig. 1 circundada por una línea discontinua ampliada. A continuación, se describe la presente invención haciendo referencia, en caso necesario, a las figs. 1 y 2. "X a Y" se refiere a "inferior a X y no superior a Y", a menos que se indique especialmente lo contrario.

40 Tal como se muestra en la fig. 1, se suministra el fundente de molde 1 de la presente invención sobre la superficie del acero fundido 4 que se vierte en el molde 3 mediante una tobera sumergida 2. El fundente de molde 1 de la presente invención suministrado de esta manera se funde con el calor suministrado por el acero fundido 4. Después, tal como se muestra en la fig. 2, el fundente de molde 1 fluye a lo largo del molde 3 y entra en un hueco entre el molde 3 y la cáscara solidificada 5, formando una película 8. La cáscara solidificada 5, que se forma mediante enfriamiento por la pared del molde 3 que está enfriada mediante medios de enfriamiento no mostrados, se saca hacia una parte inferior del molde 3 con rodillos 6 y se enfría con agua de enfriamiento 7. En el método de colada continua de la presente invención, se moldea en continuo acero hipo-peritéctico que contiene 0,1% a 1% en masa de Ti de esta manera.

Los motivos por los que el método de colada continua de la presente invención se especifica tal como anteriormente y las realizaciones preferentes del mismo se describen posteriormente.

50 El fundente de molde de la presente invención contiene CaO, SiO₂, un óxido de metal alcalino y un compuesto de flúor como componentes principales. Contiene CaO, SiO₂ y un compuesto de flúor como componentes esenciales para la cuspidina que experimenta cristalización. Contiene un óxido de metal alcalino como componente para controlar el punto de solidificación del fundente con relativa facilidad.

Tal como se ha indicado anteriormente, durante la colada continua de acero hipo-peritéctico que contiene 0,1% a 1% en masa de Ti, la composición química del fundente de molde cambia de acuerdo con la reacción de oxidación del Ti

en el acero fundido en el molde. De esta manera, cada uno de los índices $f(1)$, $f(2)$ y $f(3)$, a los que se hace referencia después) del fundente de molde de la presente invención, que se calculan a partir de la composición química inicial, se prepara dentro de un intervalo predeterminado. En la presente memoria, "composición química inicial" se refiere a la composición antes de suministrarla al molde para la colada continua. La intención es excluir los cambios de composición del fundente de molde de acuerdo con la reacción de oxidación del Ti en el acero fundido.

La preparación de los índices estabiliza la cuspidina en una fase cristalina en la película aunque la composición del fundente de molde en el estado fundido (en lo sucesivo denominado "fundente de molde fundido") cambia de acuerdo con la reacción de oxidación del Ti en el acero fundido. De esta manera, se mantiene fácilmente un estado en el que la cuspidina es dominante sobre la perovskita. En consecuencia, los efectos de lubricidad y enfriamiento suave en el molde pueden ser estables y se evita la formación de grietas longitudinales sobre la superficie del planchón.

Específicamente, la composición química inicial satisface las fórmulas (1), (2) y (3) a continuación. Es decir, los índices $f(1)$, $f(2)$ y $f(3)$, que se calculan a partir de la composición química inicial utilizando las fórmulas (A) a (H) a continuación, satisfacen las fórmulas (1), (2) y (3) siguientes, respectivamente.

$$1,1 - 0,5 \times T \leq f(1) \leq 1,9 - 0,5 \times T \dots (1)$$

$$0,05 \leq f(2) \leq 0,40 \dots (2)$$

$$0 \leq f(3) \leq 0,40 \dots (3),$$

Los índices $f(1)$ a $f(3)$ se especifican mediante las fórmulas (A) a (G) a continuación:

$$f(1) = (\text{CaO})_h / (\text{SiO}_2)_h \dots (A)$$

$$f(2) = (\text{CaF}_2)_h / \{(\text{CaO})_h + (\text{SiO}_2)_h + (\text{CaF}_2)_h\} \dots (B)$$

$$f(3) = \{(\text{fluoruro de metal alcalino})_h\} / \{(\text{CaO})_h + (\text{SiO}_2)_h + (\text{fluoruro de metal alcalino})_h\} \dots (C),$$

$$(\text{CaO})_h = W_{\text{CaO}} - (\text{CaF}_2)_h \times 0,718 \dots (D)$$

$$(\text{SiO}_2)_h = W_{\text{SiO}_2} \dots (E)$$

$$(\text{CaF}_2)_h = (W_F - W_{\text{Li}_2\text{O}} \times 1,27 - W_{\text{Na}_2\text{O}} \times 0,613 - W_{\text{K}_2\text{O}} \times 0,403) \times 2,05 \dots (F)$$

$$(\text{fluoruro de metal alcalino})_h = W_{\text{Li}_2\text{O}} \times 1,74 + W_{\text{Na}_2\text{O}} \times 1,35 + W_{\text{K}_2\text{O}} \times 1,23 \dots (G)$$

En donde T es el contenido de Ti en el acero fundido (% en masa), W_{CaO} es el contenido de CaO en el fundente de molde (% en masa), W_{SiO_2} es el contenido de SiO₂ en el fundente de molde (% en masa), W_F es el contenido de F en el fundente de molde (% en masa) y $W_{\text{Li}_2\text{O}}$, $W_{\text{Na}_2\text{O}}$ y $W_{\text{K}_2\text{O}}$ son los contenidos de Li₂O, Na₂O y K₂O, respectivamente, que son óxidos de metal alcalino, en el fundente de molde (% en masa).

El índice $f(1)$, que se calcula utilizando la fórmula (A), es la proporción de contenido de CaO a contenido de SiO₂ en presencia de CaF₂, y es un índice importante para fomentar la cristalización de la cuspidina.

De esta manera, en el caso de acero hipo-peritéctico con un contenido de Ti inferior a 0,1% en masa, el valor de $f(1)$ debe ser de 1,1 a 1,9 para mantener la composición del fundente de molde fundido dentro del intervalo de la composición de un cristal primario de cuspidina.

En el caso del acero hipo-peritéctico que contiene 0,1% a 1% en masa de Ti, se reduce la cantidad de SiO₂ en el fundente de molde fundido por la reacción con el Ti en el acero fundido en el molde. Por lo tanto, surge la situación de que, aunque $f(1)$ del componente químico inicial se encuentre comprendido dentro del intervalo anteriormente indicado (1,1 a 1,9), el valor de $f(1)$ de la composición del fundente de molde fundido estará lejos del estado preferente. De esta manera, $f(1)$ de la composición química inicial se prepara de manera que sea baja de acuerdo con el contenido de Ti del acero fundido y, de esta manera, el valor de $f(1)$ de la composición del fundente de molde fundido se fija dentro del intervalo anteriormente indicado (1,1 a 1,9). En consecuencia, el valor de $f(1)$ de la composición del fundente de molde fundido se incrementa debido a la reacción en el molde y la composición del fundente de molde fundido puede mantenerse dentro del intervalo de la composición de un cristal primario de cuspidina.

Específicamente, $f(1)$ del fundente de molde de la presente invención debe ser de entre $(1,1 - 0,5 \times T)$ y $(1,9 - 0,5 \times T)$. En vista de la cristalización más estable de la cuspidina, el límite superior de $f(1)$ preferentemente es $(1,7 - 0,5 \times T)$ y más preferentemente es de $(1,5 - 0,5 \times T)$. De la misma manera, el límite inferior de $f(1)$ preferentemente es $(1,2 \times 0,5 \times T)$ y más preferentemente es de $(1,3 - 0,5 \times T)$.

El índice $f(2)$ calculado utilizando la fórmula (B) indica una proporción de CaF₂ para el contenido total de CaO, SiO₂ y CaF₂ y es un índice importante para fomentar la cristalización de la cuspidina. La fijación de $f(2)$ entre 0,05 y 0,40

permite mantener la composición del fundente de molde fundido dentro del intervalo de la composición de un cristal primario de cuspidina. En vista de la cristalización más estable de la cuspidina, el límite inferior de f(2) preferentemente es de 0,3 y más preferentemente de 0,25. De la misma manera, el límite inferior de f(2) preferentemente es de 0,1 y más preferentemente de 0,15.

5 El índice f(3) calculado utilizando la fórmula (C) indica una proporción de un componente que desempeña un papel como solvente de la cuspidina. La fijación de f(3) en un valor no superior a 0,4 permite mantener la cristalización de la cuspidina. El límite inferior de f(3) es de 0 según la definición de la fórmula (C). En vista de la cristalización más estable de la cuspidina, el límite superior de f(3) preferentemente es 0,20, y más preferentemente, 0,15. De la misma manera, el límite inferior de f(3) preferentemente es 0,05, y más preferentemente, 0,10.

10 La f(1), f(3) y f(3) del fundente de molde de la presente invención de la composición química inicial satisfacen las fórmulas (1), (2) y (3), respectivamente. De esta manera, aunque la composición cambie de acuerdo con la reacción con el acero fundido, la cuspidina se estabiliza en una fase cristalina en la película y puede mantenerse el estado en que la cuspidina es dominante sobre la perovskita.

15 El contenido de TiO₂ del fundente de molde de la presente invención en el estado fundido en la colada no es superior a 20% en masa y la proporción de intensidades de la película del fundente de molde de la presente invención en el estado de solidificación después de la colada no es superior a 1,0. Un contenido no superior a 20% en masa del contenido de TiO₂ del fundente de molde fundido permite suprimir los cambios de composición del fundente de molde fundido. De esta manera, la cuspidina se estabiliza en una fase cristalina en la película y puede mantenerse el estado en que la cuspidina es dominante sobre la perovskita. Una proporción de intensidades de la
20 película no superior a 1,0 del fundente de molde en el estado de solidificación después de la colada permite no bloquear la formación de la cuspidina. Un contenido de TiO₂ del fundente de molde fundido no superior a 20% en masa y una proporción de intensidades no superior a 1,0 de la película del fundente de molde en el estado de solidificación después de la colada además de la satisfacción de las fórmulas (1), (2) y (3) permite evitar la formación de grietas longitudinales sobre la superficie del planchón.

25 El punto de solidificación del fundente de molde preferentemente es de 1.150°C a 1.400°C. En el caso de que el punto de solidificación sea inferior a 1.150°C, la cristalización de la cuspidina podría ser pobre. Resulta técnicamente difícil producir un punto de solidificación superior a 1.400°C. Un punto de solidificación entre 1.150°C y 1.400°C mejora el efecto de enfriamiento suave de la película. De esta manera, puede evitarse con certeza la formación de grietas longitudinales.

30 La viscosidad del fundente de molde preferentemente no es superior a 0,2 Pa·s (2 poise) a 1.300°C. En el caso de que la viscosidad sea superior a 0,2 Pa·s (2 poise), puede caer la tasa de cristalización. En el caso de que la viscosidad no sea superior a 0,2 Pa·s (2 poise), se mejora el efecto de enfriamiento suave de la película y pueden evitarse con certeza la formación de grietas longitudinales. Por otra parte, en referencia al límite inferior de viscosidad, no aparecen problemas debidos a una baja viscosidad. sin embargo, resulta difícil que la viscosidad del
35 fundente de molde utilizado generalmente sea inferior a 0,01 Pa·s (0,1 poise). De esta manera, resulta preferible un valor no inferior a 0,01 Pa·s (0,1 poise).

En el caso de que el contenido de Ti del acero hipo-peritético no sea inferior a 0,1% en masa, subsiste el problema de la formación de grietas longitudinales sobre la superficie del planchón por la influencia de la reacción de oxidación del Ti en el acero. En contraste, en el caso de que el contenido de Ti del acero hipo-peritético exceda el 1% en
40 masa, los cambios de composición en el fundente de molde fundido en el molde por la influencia de la reacción de oxidación del Ti en el acero fundido se vuelven grandes. En consecuencia, se hace difícil mantener la composición del fundente de molde fundido dentro del intervalo de composición de un cristal primario de cuspidina. Por lo tanto, el método de colada continua de acero hipo-peritético que utiliza el fundente de molde de la presente invención se especifica como acero hipo-peritético que contiene 0,1% a 1% en masa de Ti.

45 En la presente invención, por ejemplo, puede utilizarse como óxido de metal alcalino por lo menos uno de Li₂O, Na₂O y K₂O. Por ejemplo, la fluorita que contiene CaF₂ como componente principal o NaF puede utilizarse como compuesto de flúor.

Además, el fundente de molde de la presente invención puede contener Al₂O₃ con el fin de ajustar propiedades físicas tales como el punto de solidificación y la viscosidad. Al₂O₃ presenta las funciones de hacer caer el punto de
50 solidificación e incrementar la viscosidad. Sin embargo, el contenido de Al₂O₃ preferentemente es bajo para fomentar la cristalización de la cuspidina. El contenido de Al₂O₃ preferentemente es no superior a 5% en masa. En contraste, en el caso de que se utilicen las materias primas generales para el fundente de molde, éste inevitablemente contiene aproximadamente 0,5% en masa o más de Al₂O₃. Aunque el contenido de Al₂O₃ puede ser inferior a 0,5% en masa mediante la utilización de materias primas artificiales como material de base prefundido, podría verse acompañado de un incremento del coste de las materias primas. Por lo tanto, el contenido de Al₂O₃ preferentemente no es inferior
55 a 0,5% en masa.

El método de colada continua de la presente invención está destinado a acero hipo-peritético que contiene 0,1% a 1% en masa de Ti. El método utiliza el fundente de molde anteriormente descrito de la presente invención como

5 fundente de molde. De esta manera, se mantiene la composición de una fase cristalina en la película en el molde durante la colada. Es decir, puede mantenerse durante la colada el estado en que la cuspidina es dominante sobre la perovskita en una fase cristalina en la película. De esta manera, los efectos de lubricidad y enfriamiento suaves en el molde pueden mantenerse estables y puede evitarse la formación de grietas longitudinales sobre la superficie del planchón.

El método de colada continua de la presente invención no presenta limitaciones específicas de las condiciones de la colada aparte del fundente de molde. Es decir, las condiciones de la colada pueden fijarse apropiadamente, así como el método convencional de colada continua.

Ejemplos

10 Para confirmar los efectos del fundente de molde y el método de colada continua de la presente invención, se llevaron a cabo ensayos de colada continua y se evaluaron los resultados de los mismos.

En dichos ensayos, se llevó a cabo una colada continua de un planchón a partir de 2,5 Tm de acero fundido, suministrando el fundente de molde al acero fundido en el molde. En este momento la tasa de extracción era de 1,0 m/min y las dimensiones del planchón eran: 500 mm de anchura, 84 mm de grosor y 7.000 mm de longitud.

15 La Tabla 1 muestra los grados (símbolo), composición química inicial (% en masa), basicidades, puntos de solidificación (°C) y viscosidades (Pa·s; poise) a 1.300°C del fundente de molde utilizado para los ensayos. La Tabla 2 muestra la composición química (% en masa) del acero fundido utilizado para los ensayos.

[Tabla 1]

Fundente de molde											
Grado (símbolo)	Composición química inicial (% en masa)								Basicidad (-)	Punto de solidificación (°C)	Viscosidad (Pa·s) [poise]
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	F			
A1	29,2	49,7	3,9	0,6	5,8	< 0,1	< 0,1	10,8	1,7	1245	0,05 [0,5]
A2	33,5	46,8	2,5	0,5	6,1	< 0,1	< 0,1	10,6	1,4	1228	0,07 [0,7]
R1	33,8	39,5	7,2	0,6	10,8	< 0,1	< 0,1	8,1	1,2	1210	0,23 [2,3]
R2	38,0	38,0	2,8	0,4	12,8	< 0,1	< 0,1	8,0	1,0	1190	0,15 [1,5]
R3	39,2	27,4	2,2	0,5	19,0	< 0,1	< 0,1	10,0	0,7	1050	0,15 [1,5]

20

[Tabla 2]

Composición química del acero fundido (unidad: % en masa)				Resto: Fe e impurezas		
C	Si	Mn	P	S	Ti	Al
0,09-0,11	0,10-0,20	1,30-1,40	0,010-0,015	0,002-0,005	0,1-1,2	0,01-0,04

25

Se fijaron los números de ensayo 1 a 7 en los ensayos. El grado del fundente de molde y la composición química del acero fundido se modificaron en cada ensayo. La Tabla 3 muestra los grados del fundente de molde, el contenido de Ti en el acero fundido (% en masa), los valores de f(1), f(2) y f(3) calculados utilizando la composición química inicial (en lo sucesivo denominada "composición inicial") y las categorías de ensayo utilizadas en los ensayos.

[Tabla 3]

Número de ensayo	Contenido de Ti del acero fundido (% en masa)	Fundente de molde				Categoría de ensayo
		Grado	f(1) de la composición inicial	f(2) de la composición inicial	f(3) de la composición inicial	
1	0,19	A1	1,34	0,18	0,10	Ej. de la presente invención
2	0,42	A1	1,34	0,18	0,10	Ej. de la presente invención
3	0,41	A2	1,10	0,06	0,10	Ej. de la presente invención
4	1,12	A1	1,34	0,18	0,10	Ej. comp.
5	0,20	R1	1,11	0,04	0,17	Ej. comp.
6	0,18	R2	0,99	0	0,19	Ej. comp.
7	0,19	R3	0,70	0	0,28	Ej. comp.

En cada ensayo, se extrajo el fundente de molde en el estado fundido del molde durante la colada y se analizaron sus componentes. La Tabla 4 muestra la composición química del fundente de molde en el estado fundido, y los valores de f(1), f(2) y f(3) calculados utilizando la composición en el estado fundido.

5

[Tabla 4]

Número de ensayo	Fundente de molde											
	Grado	Composición química en el estado fundido (% en masa)								f(1) en el estado fundido	f(2) en el estado fundido	f(3) en el estado fundido
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	F			
1	A1	24,1	47,1	5,4	0,5	5,6	1,3	5,8	10,2	1,5	0,18	0,11
2	A1	19,8	45,6	6,8	0,5	5,7	1,4	9,7	10,5	1,8	0,21	0,12
3	A2	21,6	43,2	7,1	0,4	5,8	1,3	10,2	10,4	1,5	0,20	0,13
4	A1	13,0	37,7	10,3	0,5	5,2	1,6	21,9	9,8	2,2	0,25	0,15
5	R1	18,1	41,6	4,5	0,5	11,1	2,1	13,6	8,5	2,2	0,06	0,21
6	R2	17,7	35,8	8,6	0,4	11,4	1,9	17,1	7,1	2,0	0,00	0,22
7	R3	25,4	26,6	4,9	0,5	16,2	2,3	13,6	10,5	1,0	0,02	0,30

Se extrajo la película en estado de solidificación del molde al finalizar la colada y se llevó a cabo la pulverización de la película a fin de obtener unos polvos. Los polvos obtenidos se sometieron a análisis de difracción de rayos X. A partir de los resultados del análisis de difracción, se obtuvo la intensidad de cuspidina y la intensidad de perovskita, a fin de calcular la proporción (X2/X1) entre la intensidad de la perovskita (X2) y la intensidad de la cuspidina (X1). En este momento, la intensidad de la cuspidina era la altura del primer pico, específicamente, la abertura de un ángulo (29,2°) en función del doble de la anchura del ángulo de Bragg con una fuente de Co. La intensidad de perovskita era la altura del primer pico; específicamente, la abertura de un ángulo (33,2°) en función del doble de la anchura del ángulo de Bragg con una fuente de Co.

10

15

Se inspeccionaron las grietas longitudinales sobre la superficie del planchón. En esta inspección se observó visualmente la superficie de un planchón moldeado y se midió la longitud de una grieta observada en la dirección longitudinal. En este punto, en el caso de que se detectasen grietas no menores de 10 mm, se determinó que sí se

ES 2 700 353 T3

habían formaban grietas longitudinales. Además, se midió la temperatura de una placa de cobre del molde durante la colada continua y se observó el cambio de temperatura de la misma. A partir de estos datos, se evaluó para cada ensayo la colada continua y las grietas longitudinales.

5 Los símbolos en la columna de "Evaluación de colada continua y grietas longitudinales" en la Tabla 5 representan lo siguiente:

○: representa que la temperatura de la placa de cobre del molde era estable durante la colada continua; se pudo completar la colada continua y no se formó ninguna grieta longitudinal sobre la superficie del planchón moldeado; es decir, "excelente".

10 Δ: representa que, aunque la temperatura de la placa de cobre del molde cambió durante la colada continua, se pudo completar la colada continua y se formaron grietas longitudinales sobre la superficie del planchón moldeado; es decir, "fracaso".

×: representa que la temperatura de la placa de cobre del molde cambió considerablemente durante la colada continua y se detuvo ésta durante la misma; es decir, "fracaso".

15 La Tabla 5 muestra los resultados del ensayo, los grados del fundente de molde, el contenido de Ti (% en masa) del acero fundido, la proporción entre la intensidad de perovskita y la intensidad de cuspidina (proporción de concentraciones) y las evaluaciones de la colada continua y las grietas longitudinales.

[Tabla 5]

Número de ensayo	Grado del fundente de molde	Contenido de Ti en el acero fundido (% en masa)	Proporción de concentraciones	Evaluación de la colada continua y grietas longitudinales
1	A1	0,19	0,6	○
2	A1	0,42	0,8	○
3	A2	0,41	0,6	○
4	A1	1,12	1,5	×
5	R1	0,20	2,1	×
6	R2	0,18	1,6	Δ:
7	R3	0,19	1,2	Δ:

20 Tal como puede observarse a partir de las Tablas 1 a 5, cada contenido de MnO y TiO₂ del fundente de molde de todos los números de ensayo 1 a 7 era inferior a 0,1% en masa en la composición inicial. Por otra parte, en el estado fundido, se incrementó cada contenido de MnO y TiO₂. A partir de estos resultados se confirmó que en la colada continua de acero hipo-peritéctico que contiene Ti, la composición del fundente de molde en el estado fundido cambió de acuerdo con la reacción de oxidación del Ti en el acero fundido.

25 El índice f(2) del fundente de molde utilizado en el ensayo número 5, que se calculó a partir de la composición inicial, no satisfacía la fórmula (2). Los índices f(1) y f(2) del fundente de molde utilizado en los ensayos números 6 a 7, que se calcularon a partir de la composición química inicial, no satisfacían las fórmulas (1) y (2), respectivamente. En consecuencia, en cada ensayo de números 5 a 7, la proporción de intensidades de la película adoptó un valor superior a 1,0, es decir, se había bloqueado la formación de cuspidina. Por lo tanto, la evaluación de la colada continua y las grietas longitudinales era "fracaso".

30 En contraste, f(1), f(2) y f(3) del fundente de molde utilizado en cada ensayo números 1 a 3, calculados a partir de la composición inicial, satisfacía las fórmulas (1), (2) y (3), respectivamente. Además, el contenido de TiO₂ del fundente de molde fundido no era superior a 20% en masa y la proporción de intensidades de la película era inferior a 1,0. Como resultado, se mantuvo un estado en que la cuspidina era dominante sobre la perovskita durante la colada en cada ensayo de números 1 a 3. Por lo tanto, la evaluación de la colada continua y las grietas longitudinales fue de "excelente".

35 Los índices f(1), f(2) y f(3) del fundente de molde utilizado en el ensayo número 4, que se calcularon a partir de la composición inicial, satisfacían las fórmulas (1), (2) y (3), respectivamente. Sin embargo, en el ensayo número 4, el contenido de Ti del acero fundido era superior a 1,0% en masa y, de esta manera, el contenido de TiO₂ del fundente de molde fundido era superior a 20% en masa.

De esta manera, el cambio de composición del fundente de molde fundido fue grande. Como resultado, la proporción de intensidades de la película adoptó un valor superior a 1,0; es decir, se había bloqueado la formación de cuspidina. Por lo tanto, la evaluación de la colada continua y de las grietas longitudinales fue de "fracaso".

5 A partir de dichos resultados, se puso de manifiesto, de acuerdo con el método de colada continua de la presente invención, que resulta posible mantener el estado en que la cuspidina es dominante sobre la perovskita en una fase cristalina de la película, y que pueden evitarse las grietas longitudinales en la superficie del planchón.

Aplicabilidad industrial

10 Según el fundente de molde y método de colada continua de la presente invención, el efecto de lubricidad y enfriamiento suave en el molde es estable y puede evitarse la formación de grietas longitudinales en la superficie del planchón. De esta manera, pueden utilizarse eficazmente en la colada continua del acero hipo-peritético que contiene 0,1% a 1% en masa de Ti.

Lista de referencias numéricas

- 1 ... fundente de molde para la colada continua de acero hipo-peritético que contiene Ti
- 2 ... tobera sumergida
- 15 3 ... molde
- 4 ... acero fundido
- 5 ... cáscara solidificada
- 6 ... rodillos
- 7 ... agua de enfriamiento
- 20 8 ... película

REIVINDICACIONES

1. Un método de colada continua de acero hipo-peritéctico que contiene Ti, comprendiendo el método:

la colada continua de acero hipo-peritéctico que contiene 0,1% a 1% en masa de Ti utilizando un fundente de molde, en donde el fundente de molde contiene CaO, SiO₂, un óxido de metal alcalino y un compuesto de flúor como componentes principales, en donde cada componente principal tiene un contenido de no menos de 5% en masa y el contenido total de los mismos no es inferior a 70% en masa,

la composición química del fundente de molde antes de su introducción en el molde satisface las fórmulas (1), (2) y (3),

un contenido de TiO₂ del fundente de molde en un estado fundido durante la colada no es superior a 20% en masa y

una proporción de intensidades de una película del fundente de molde en el estado de solidificación después de la colada no es superior a 1,0:

$$1,1 - 0,5 \times T \leq f(1) \leq 1,9 - 0,5 \times T \dots (1)$$

$$0,05 \leq f(2) \leq 0,40 \dots (2)$$

$$0 \leq f(3) \leq 0,40 \dots (3),$$

en donde, en las fórmulas (1) a (3):

$$f(1) = (\text{CaO})_h / (\text{SiO}_2)_h \dots (A)$$

$$f(2) = (\text{CaF}_2)_h / \{(\text{CaO})_h + (\text{SiO}_2)_h + (\text{CaF}_2)_h\} \dots (B)$$

$$f(3) = \{(\text{fluoruro de metal alcalino})_h\} / \{(\text{CaO})_h + (\text{SiO}_2)_h + (\text{fluoruro de metal alcalino})_h\} \dots (C),$$

en donde, en las fórmulas (A) a (C):

$$(\text{CaO})_h = W_{\text{CaO}} - (\text{CaF}_2)_h \times 0,718 \dots (D)$$

$$(\text{SiO}_2)_h = W_{\text{SiO}_2} \dots (E)$$

$$(\text{CaF}_2)_h = (W_F - W_{\text{Li}_2\text{O}} \times 1,27 - W_{\text{Na}_2\text{O}} \times 0,613 - W_{\text{K}_2\text{O}} \times 0,403) \times 2,05 \dots (F)$$

$$(\text{fluoruro de metal alcalino})_h = W_{\text{Li}_2\text{O}} \times 1,74 + W_{\text{Na}_2\text{O}} \times 1,35 + W_{\text{K}_2\text{O}} \times 1,23 \dots (G)$$

en donde T es un contenido de Ti del acero fundido (% en masa), W_{CaO} es un contenido de CaO del fundente de molde (% en masa), W_{SiO₂} es un contenido de SiO₂ del fundente de molde (% en masa), W_F es un contenido de F del fundente de molde (% en masa) y W_{Li₂O}, W_{Na₂O} y W_{K₂O} son los contenidos de Li₂O, Na₂O y K₂O, respectivamente, que son óxidos de metal alcalino, del fundente de molde (% en masa),

y

en donde la proporción de intensidades de la película se refiere a una proporción entre una altura del primer pico de perovskita y una altura del primer pico de cuspidina, donde la proporción se obtiene del análisis de difracción de rayos X de los polvos obtenidos mediante pulverización de la película del fundente de molde.

FIG. 1

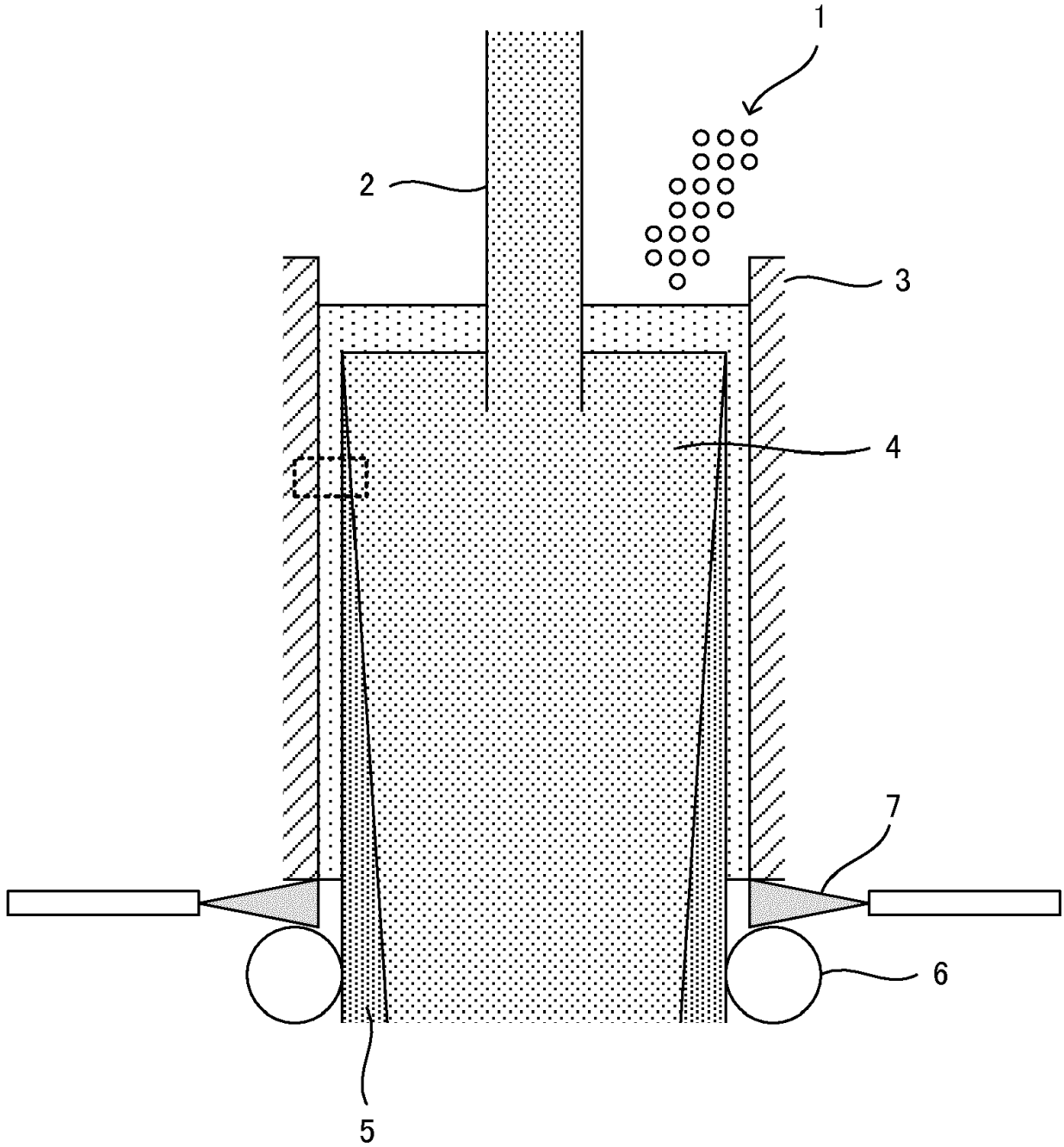


FIG. 2

